



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|---|
| <p>(51) 国際特許分類6 C08L 75/06, C09D 175/06, C09J 175/06, C09D 11/02, B32B 27/40, B60R 21/16, C08L 23/26</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO98/40438</p> <p>(43) 国際公開日 1998年9月17日(17.09.98)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01051</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月12日(12.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/76500 1997年3月12日(12.03.97) JP 特願平9/281392 1997年9月29日(29.09.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 圓尾且也(MARUO, Katsuya)[JP/JP] 〒739-0651 広島県大竹市玖波4-4-1 Hiroshima, (JP) 遠藤敏郎(ENDO, Toshio)[JP/JP] 〒739-0651 広島県大竹市玖波4-13-5 Hiroshima, (JP) 磯部知久(ISOBE, Tomohisa)[JP/JP] 〒741-0081 山口県岩国市横山2-2-23 Yamaguchi, (JP) 興津 清(OKITSU, Kiyoshi)[JP/JP] 〒422-8055 静岡県静岡市寿町5番29号 Shizuoka, (JP)</p> | | <p>(74) 代理人 弁理士 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: BINDER COMPOSITION AND COATING COMPOSITION FOR DECORATIVE PAPER BOTH BASED ON POLYURETHANE RESIN, AND LAMINATED CLOTH AND AIR BAG BOTH HAVING COATING OF THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 ポリウレタン樹脂を主体にしたバインダー組成物および化粧紙用塗料組成物並びにそれを塗工してなるラミネート布およびエアバッグ</p> <p>(57) Abstract A binder composition for coating materials, printing inks, or adhesives and a coating composition for decorative polyolefin resin papers which both comprise as major components a chlorinated polyolefin and a polyurethane resin obtained by reacting a diisocyanate compound with a polyester polyol having a number-average molecular weight of 500 to 5,000 obtained by reacting 2,4,4-trimethyl-1,6-hexanediol or 2,2,4-trimethyl-1,6-hexanediol with an acid; a laminated cloth obtained by laminating the polyurethane resin to a woven filament made of a synthetic resin; and an automotive air bag comprising the laminated cloth.</p> | | |

(57) 要約

この出願の第一発明は、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサ
ンジオールまたは2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオー
ルと酸とを反応させてなる数平均分子量が500-5000の高分子
ポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得
られたポリウレタン樹脂と塩素化ポリオレフィンとを主成分とする、
塗料、印刷インキまたは接着剤のバインダー組成物及びポリオレフィ
ン系樹脂製化粧紙用塗料組成物に関する。また、第二発明は、上記ポ
リウレタン樹脂を合成樹脂製フィラメント織物にラミネートしてなる
ラミネート布及び当該ラミネート布からなる車両用エアバッグに関す
る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-----------------------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア | FR | フランス | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AM | アルメニア | GB | イギリス | LV | ラトヴィア | SD | スーダン |
| AT | オーストリア | GG | グレートブリテン及び北アイルランド連合王国 | MC | モナコ | DG | ドミニカ共和国 |
| AZ | アゼルバイジャン | GH | ガーナ | MD | モルドバ | JM | ジャマイカ |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GM | ギニア | MG | マダガスカル | TR | トルコ |
| BB | バハマ | GN | ギニア | MK | マケドニア | TT | トリニダード・トバゴ |
| BF | ブルキナファソ | GW | ギニアビサウ | ML | マリ | UA | ウクライナ |
| BG | ブルガリア | GU | グアテマラ | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| BJ | ベナン | DE | ドイツ | MW | マラウイ | US | アメリカ合衆国 |
| BY | ベラルーシ | IE | アイルランド | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CA | カナダ | IL | イスラエル | MN | モンゴル | VN | ベトナム |
| CC | ココス(キリング)諸島 | IT | イタリア | NE | ニジェール | ZW | ジンバブエ |
| CH | スイス | JP | 日本 | NL | オランダ | | |
| CL | チリ | KE | ケニア | NO | ノルウェー | | |
| CM | カメルーン | KG | キルギス | NZ | ニュージーランド | | |
| CN | 中国 | KK | カザフスタン | PL | ポーランド | | |
| CO | コロンビア | KZ | カザフスタン | PT | ポルトガル | | |
| CR | コスタリカ | LL | リベリア | RR | ルーマニア | | |
| CZ | チェコ | LS | レソト | RS | セルビア | | |
| DE | ドイツ | | | SS | スロベニア | | |
| DK | デンマーク | | | SK | スロバキア | | |
| EE | エストニア | | | SL | シエラレオネ | | |

明 細 書

ポリウレタン樹脂を主体にしたバインダー組成物および化粧紙用塗料組成物並びにそれを塗工してなるラミネート布およびエアバッグ

技術分野

本発明のⅠは、バインダー組成物及びこれを用いた接着剤組成物等に関し、更に詳しくは、各種特性の異なる合成樹脂に対して優れた密着性を示すバインダー組成物及び塗料、印刷インキまたは接着剤組成物に関する。

本発明のⅡは、ポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料組成物及び該塗料組成物を配合してなるポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料に関する。更に詳しくは、ポリオレフィン系樹脂製の化粧紙に塗布して得られる塗膜には光沢、外観等の低下も見られず、しかも該化粧紙に対して優れた密着性を有する、塗装性に優れた塗料を提供することのできるポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料組成物及び該組成物を配合して得られるポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料に関する。

本発明のⅢは、織布に特定のポリウレタン樹脂をコーティングしてなるラミネート布及びそれを使用したエアバッグに関するものであり、特に、脂肪族ポリエステルポリオールを使用したポリウレタン樹脂を合成樹脂製フィラメント織布にコーティングしたラミネート布、その製造方法及びそれを使用した車輛用エアバッグに関するものである。

背景技術

発明のⅠに関して述べる。

合成樹脂は生産性が高く、デザインの自由度も広く、軽量、防錆、耐衝撃性等多くの利点があるため、自動車部品、電気部品、建築資材等の材料として多く用いられている。とりわけポリオレフィン系樹脂は価格が安い上に、成形性、耐薬品性、耐熱性、耐水性に優れ、かつ良好な電気特性を有するため、工業材料とし

て広範囲に使用され、将来的な需要の伸びも期待されている材料の一つである。

しかし、ポリオレフィン系樹脂は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の極性を有する合成樹脂とは異なり、非極性でかつ結晶性のため表面への塗装や装着が困難である。このため、ポリオレフィン系樹脂成形物の表面をプラズマ処理やガス炎処理して活性化して付着性を改良するが、工程が複雑で多大な設備費や時間的なロスを伴い、及び成形物の形の複雑さ、樹脂中の顔料や添加物の影響により、表面処理効果にバラツキが生ずる。

このような前処理なしに塗装する方法として、自動車のポリプロピレンバンパー塗装に見られるプライマー組成物の使用が提案されている。しかし、これもツークコート仕上げという繁雑さを伴う。一方、ワンコート仕上げ用の被覆用組成物として、ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する塩素化ポリオレフィンや環化ゴム等があるが、耐候性、耐湿性、耐ガソリン性等が劣り十分な塗膜性能を示さない。そのため良好な塗料物性を有するアクリル樹脂やアルキッド樹脂を混合して使用する試みがなされているが、本来アクリル樹脂やアルキッド樹脂は塩素化ポリオレフィンと相溶性が悪いため、塗膜の光沢が低下し、外観を著しく損なう。

この欠点を改良する方法として、特開昭58-71966号公報は、アクリル系単量体と塩素化ポリオレフィンを共重合して得た被覆用組成物を開示し、特開昭59-27968号公報は、水酸基を有するアクリル系単量体等と塩素化ポリオレフィンとを共重合させた塩素化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル共重合体とイソシアネート化合物とを必須成分として成る塗料組成物を開示し、特開昭62-95372号公報は、塩素化ポリオレフィンと液状ゴムの存在下で、水酸基を有するアクリル系単量体等と共重合した水酸基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィン及びイソシアネート化合物を主成分として成る接着剤樹脂組成物を開示している。しかしこれらの組成物も塗膜が硬く耐衝撃性や耐屈曲性が劣り、バランスの取れた塗膜とはいえない。

一方、食品包装用材料にも、様々な種類のプラスチックフィルムが開発され使用されている。食品包装用材料は包装形態が多様化し、特に包装内容物を保護するためのラミネートによる複合フィルムの使用が多い。

一般に、包装用に使用されるラミネート用インキは、フィルムの種類により使い分けられ、現在は2種類に大別されている。即ち、(1)塩素化ポリプロピレンと塩素化エチレン・酢酸ビニル共重合体を主たるバインダーとして含有するインキ組成物であって専らポリプロピレンフィルムに用いられるものと、(2)ウレタン系樹脂を主たるバインダーとして含有するインキ組成物であって専らポリエステル、ナイロンフィルムに用いられるものである。

前者の(1)塩素化ポリプロピレンと塩素化エチレン・酢酸ビニル共重合体を主たるバインダーとして含有するインキ組成物は、例えば特公昭60-31670号公報に、また塩素化エチレン・酢酸ビニル共重合体を更にスルホクロル化したインキ組成物は、特開昭55-145775号公報に示されている。これらは未処理ポリプロピレンフィルムに対してインキの接着性が良好であるとともに、エクストリュージョンラミネート方式でラミネート印刷した場合でも良好な接着性を示す。しかしポリエステル、ナイロン等のフィルムに対しては接着性に乏しく、これらのフィルムにはラミネート用印刷インキとして適さない。

後者の(2)ウレタン系樹脂を主たるバインダーとして含有するインキ組成物は、特開昭62-153366号公報、特開昭62-153367号公報で示されるように、ポリエステル及びナイロンなどの極性を有するフィルムに対しては良好な接着性を示すが、未処理ポリプロピレンフィルムに対してはまったく付着性がなく、ポリプロピレンエクストリュージョンラミネート方式による印刷は不可能である。

これらに対し、特開昭64-85226号公報には、ポリプロピレンに対するエクストリュージョンラミネート方式による印刷や、ポリエステル、ナイロンフィルム等のラミネート印刷の両方に適するインキ用樹脂として、塩素化ポリプロピレンを水酸基含有ビニルモノマー等で変性し、塩素化ポリプロピレンに水酸基

を導入した後、遊離イソシアネート基含有ポリウレタンと反応させたポリウレタン変性塩素化ポリプロピレンに関するものが開示されている。しかしこの方法では、該組成物中の塩素化ポリプロピレン含有量が制限され、ポリプロピレンのエクストリュージョンラミネート強度が十分でない。

これら現状より、特性の異なる各種の合成樹脂に対し表面処理が容易かつ強度のあるバインダー組成物および塗料、印刷インキ等の開発が望まれている。

本発明のⅡに関して述べる。

ポリオレフィン系樹脂は価格が安く成形性、耐薬品性、耐熱性、耐水性など多くの優れた性質を有するため、近年化粧紙、特に壁紙等建築用化粧紙として多く用いられている。

しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は、前記本発明のⅠで述べたように、非極性でかつ結晶性が高いため、同樹脂製シート、フィルム等の成形品表面に塗装したり該シート、フィルム等を他物表面に接着剤で装着したりすることが困難であると云う欠点を有している。このため従来から、本発明のⅠで述べたような表面のプラズマ処理やガス炎処理、自動車バンパーの表面塗装に見られる種々のプライマー組成物によるツーコート仕上げ、塩素化ポリオレフィンや環化ゴム等を使用した組成物によるワンコート仕上げ、耐候性、耐湿性、耐ガソリン性の良好な塗料物性を有するアクリル樹脂やアルキッド樹脂を混合する等の対策が提案されているが、いずれも問題点が充分には解決されていないと言える。

本発明のⅢの発明について述べる。

近年、自動車における乗員の安全確保のためのエアバッグが急速に普及している。エアバッグは、自動車の衝突事故の際、衝突のショックを感知センサーが受けて、高温、高圧のガスを発生させ、このガスによってエアバッグを瞬間的に膨張し、前方衝突に対しては乗員の顔面および頭部を保護するものであり、側面衝突に対しては頭部及び内臓等を保護するものである。

従来、エアバッグはポリエステル、6, 6ナイロン、6ナイロン等の合成樹脂製の400～1000デニールのフィラメント糸を用いた高強度の平織布を使用

して、その内面、外面又は両面に、耐熱性、耐候性、難燃性、空気遮断性などの向上のため、クロロプレンゴム、クロルスルホン化ポリオレフィン、シリコンゴムのような合成ゴムやエラストマーを塗布、積層した基布により、袋状に形成されて、軽量且つコンパクトに折り畳めるものが要求されている。

特開平2-270654号公報には、織布にシリコンゴムの薄膜を形成したエアバッグが開示されている。しかし、シリコンゴムは耐熱性、耐候性に優れているが、織布へのラミネートが困難であったり、得られた膜にかびが生えて寿命の点で問題があったり、ピンホールが発生しやすい等の問題があった。

特開平4-97842号公報には、織布にエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢ビ共重合体、アイオノマー樹脂等のポリオレフィン系樹脂をラミネートしたエアバッグが開示されている。しかし、これらの樹脂では織布との接着性、耐候性あるいはエアバッグの膨張性等が十分でなかった。

特開平4-143145号公報には、織布にポリオール含有塩化ビニル共重合体とイソシアネートから得られたポリウレタンが開示されている。しかし、これらの樹脂では塩化ビニル共重合体を含有するために可塑剤が加えられており、エアバッグを収納状態で長期間保存すると可塑剤が浮き出てきて基布同士がべたついたりするという問題があった。

本発明の目的について以下に述べる。

本発明のⅠの目的は、各種特性の異なる合成樹脂フィルム等に対し優れた印刷特性や接着特性をも有する印刷インキや接着剤組成物を提供することである。

本発明のⅡの目的は、ポリオレフィン系樹脂製の成形品の表面の塗装性、接着性の向上をはかるべく、具体的には同樹脂製化粧紙に施される塗膜の光沢などの外観を損なわず、しかも接着性に優れた塗装性を有する塗料組成物及び該組成物を使用した塗料を提供することである。

本発明のⅢの目的は、樹脂と織布との接着性が良好で、添加剤による織布間の付着のない、耐候性に優れ、製造方法の簡単なラミネート布、その製造方法及びそれを使用したエアバッグを提供することである。

発明の開示

本発明者は、鋭意検討の結果、下記のことを見出し、本発明を完成した。

本発明のⅠに関しては、特定のポリウレタン樹脂（Ⅰ－１）と塩素化ポリオレフィン（Ⅰ－２）とからなる樹脂組成物が、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル等それぞれ特性の異なる合成樹脂に対し、ワンコート塗装が可能なバインダーとなり得ること。および、これを用いることで、各種特性の異なる合成樹脂フィルム等に対し優れた印刷特性や接着特性をも有する印刷インキや接着剤組成物が得られること。

本発明のⅡに関しては、特定のポリオールとジカルボン酸から得られる特定の分子量、分子構造分布を有するポリエステルポリオールを含有する高分子ポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得られたポリウレタン樹脂（Ⅱ－１）と塩素化ポリオレフィン（Ⅱ－２）を主成分とする塗料組成物からポリオレフィン系樹脂製化粧紙に施される塗膜の光沢などの外観を損なわず、しかも接着性に優れた塗装性を有する塗料組成物および該組成物を使用した塗料が得られること。

本発明のⅢに関しては、特定のポリエステルポリオールを使用したポリウレタンをラミネート材料に使用することにより、エアバッグの膨張性、織布との接着性、耐候性、耐ピンホール性に優れ、添加剤による浮き出しのない、層厚が薄く、軽量で、高強度エアバッグが容易に得られること。

すなわち、本発明のⅠ～Ⅲは以下の如くである。

本発明のⅠは、３，３，５－トリメチルー１，６－ヘキサンジオールまたは２，２，４－トリメチルー１，６－ヘキサンジオールと酸とを反応させて得た分子量５００～５，０００のポリエステルグリコールを５０重量％以上含有する高分子ポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得たポリウレタン樹脂（Ⅰ－１）と塩素化ポリオレフィン（Ⅰ－２）とからなるバインダー組成物を提供するものである。また、前記バインダー組成物とイソシアネート化合

物とからなる塗料、印刷インキまたは接着剤組成物を提供するものである。

本発明のⅡは、3,3,5-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール及び/又は2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオールとジカルボン酸とからなるエステル単位を50重量%以上含有し、両末端にアルコール性水酸基を有するポリエステルポリオールであって、その数平均分子量が500～5,000の高分子ポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得られたポリウレタン樹脂(Ⅱ-1)と塩素化ポリオレフィン(Ⅱ-2)を主成分とするポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料組成物を提供する。また、ジカルボン酸が脂肪族ジカルボン酸である前記の発明のⅡ記載の化粧紙用塗料組成物を提供する。また、脂肪族ジカルボン酸がアジピン酸である前記の発明のⅡ記載の化粧紙用塗料組成物、更に、前記Ⅱのいずれかに記載の塗料組成物を配合してなるポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料を提供する。

本発明のⅢは、トリメチル-1,6-ヘキサンジオール類と脂肪族ジカルボン酸のエステル単位を50重量%以上含有し、数平均分子量が500～5,000のポリエステルポリオール及びジイソシアネート化合物とからなるポリウレタン樹脂を、合成樹脂製フィラメント織物の少なくとも片面にラミネートしてなるラミネート布を提供するものである。

また、脂肪族ジカルボン酸がアジピン酸であるラミネート布、および、ポリウレタン樹脂が難燃剤を含むラミネート布を提供するものである。

さらに、前記ラミネート布とからなる車両用エアバッグを提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のⅠ～Ⅲについて、各発明毎に実施の形態と実施例を続けて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明のⅠに関して、以下詳細に説明する。

(バインダー組成物)

本発明のⅠのバインダー組成物は、高分子ポリエステルポリオールとジイソシ

アネート化合物とを反応させて得られるポリウレタン樹脂（I-1）と塩素化ポリオレフィン（I-2）とからなる。

本発明のIで使用する高分子ポリエステルポリオールは、分子量が500～5,000の範囲であることが好ましい。500未満であれば希釈溶剤に対する溶解性が低下するため印刷適性に劣り、分子量が5,000を超える場合には乾燥性および耐ブロッキング性の点で不十分だからである。

具体的には以下の高分子ポリエステルポリオールが例示できる。

（1）酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等の重合体または共重合体からなるポリエーテルポリオール類；

（2）3,3,5-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、1,4-ブチンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の飽和および不飽和の低分子グリコール類と、アジピン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸もしくはこれらに対応する酸無水物を脱水縮合させて得られるポリエステルグリコールを含むポリエステルポリオール類；

（3）環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオール；

（4）ポリカーボネートポリオール類；

（5）ポリブタジエングリコール類、ビスフェノールAに酸化エチレンもしくは酸化プロピレンを付加して得られたグリコール類；

（6）その他の一般にポリウレタンの製造に用いられる各種公知の高分子ポリエステルポリオールである。

物とからなる塗料、印刷インキまたは接着剤組成物を提供するものである。

本発明のⅡは、3,3,5-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール及び／又は2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオールとジカルボン酸とからなるエステル単位を50重量%以上含有し、両末端にアルコール性水酸基を有するポリエステルポリオールであって、その数平均分子量が500～5,000の高分子ポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得られたポリウレタン樹脂（Ⅱ-1）と塩素化ポリオレフィン（Ⅱ-2）を主成分とするポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料組成物を提供する。また、ジカルボン酸が脂肪族ジカルボン酸である前記の発明のⅡ記載の化粧紙用塗料組成物を提供する。また、脂肪族ジカルボン酸がアジピン酸である前記の発明のⅡ記載の化粧紙用塗料組成物、更に、前記Ⅱのいずれかに記載の塗料組成物を配合してなるポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料を提供する。

本発明のⅢは、トリメチル-1,6-ヘキサンジオール類と脂肪族ジカルボン酸のエステル単位を50重量%以上含有し、数平均分子量が500～5,000のポリエステルポリオール及びジイソシアネート化合物とからなるポリウレタン樹脂を、合成樹脂製フィラメント織物の少なくとも片面にラミネートしてなるラミネート布を提供するものである。

また、脂肪族ジカルボン酸がアジピン酸であるラミネート布、および、ポリウレタン樹脂が難燃剤を含むラミネート布を提供するものである。

さらに、前記ラミネート布とからなる車両用エアバッグを提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のⅠ～Ⅲについて、各発明毎に実施の形態と実施例を続けて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明のⅠに関して、以下詳細に説明する。

（バインダー組成物）

本発明のⅠのバインダー組成物は、高分子ポリエステルポリオールとジイソシ

アネート化合物とを反応させて得られるポリウレタン樹脂（I-1）と塩素化ポリオレフィン（I-2）とからなる。

本発明のIで使用する高分子ポリエステルポリオールは、分子量が500～5,000の範囲であることが好ましい。500未満であれば希釈溶剤に対する溶解性が低下するため印刷適性に劣り、分子量が5,000を超える場合には乾燥性および耐ブロッキング性の点で不十分だからである。

具体的には以下の高分子ポリエステルポリオールが例示できる。

（1）酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等の重合体または共重合体からなるポリエーテルポリオール類；

（2）3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、1, 4-ブチンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の飽和および不飽和の低分子グリコール類と、アジピン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸もしくはこれらに対応する酸無水物を脱水縮合させて得られるポリエステルグリコールを含むポリエステルポリオール類；

（3）環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオール；

（4）ポリカーボネートポリオール類；

（5）ポリブタジエングリコール類、ビスフェノールAに酸化エチレンもしくは酸化プロピレンを付加して得られたグリコール類；

（6）その他の一般にポリウレタンの製造に用いられる各種公知の高分子ポリエステルポリオールである。

本発明の I で使用する高分子ポリエステルポリオールは、上記 (2) のポリエステルポリオール中、3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオールまたは2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオールと酸とからなるポリエステルグリコール、より具体的には、3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオールまたは2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオールと好ましくはアジピン酸とを脱水縮合させて得られるポリエステルグリコールであって、数平均分子量500~5,000のもの、特に好ましくは700~3,000のものを50重量%含有する。数平均分子量がこの範囲であれば、他の高分子ポリエステルポリオールと同様、希釈溶剤に対する溶解性や優れた乾燥性、耐ブロッキング性が得られるからである。また、50重量%以上としたのは、50重量%に満たない場合には印刷基材との十分な接着性が得られない場合があるからである。

本発明で使用するジイソシアネート化合物と反応させるポリエステルポリオールには、高分子ポリエステルポリオールの他に、ポリトリメチルヘキサンジオールアジペートや他の低分子ポリエステルポリオールを、高分子ポリエステルポリオールの10重量%以下の範囲で含んでいてもよい。10重量%を超えると、得られる印刷インキ組成物のプラスチックフィルムに対する密着性や希釈溶剤に対する溶解性が低下するからである。

本発明で使用するジイソシアネート化合物には、芳香族、脂肪族および脂環族のジイソシアネート類が含まれる。

具体的には、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,

4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート等を例示できる。

本発明で使用するポリウレタン樹脂は、高分子ポリエステルポリオール、ジイソシアネート化合物、必要により用いられる鎖伸長剤または重合停止剤を適当な溶剤中で一度に反応させる一段法により製造することもできる。

また、高分子ポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物とをイソシアネート基過剰の条件で反応させ、高分子ポリエステルポリオールの両末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを調製し、次いでこれを適当な溶剤中で鎖伸長剤または重合停止剤と反応させる二段法により製造することができる。二段法であればより均一なポリウレタン樹脂溶液を得ることができる。

ポリウレタン樹脂の合成で使用する溶剤としては、通常、印刷インキ用の溶剤としてよく知られているベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤：メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール系溶剤：アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤を単独または混合して使用できる。

使用できるポリウレタン樹脂の鎖伸長剤としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミンが例示できる。また分子内に水酸基を有するジアミン類、例えば2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等も同様に使用できる。

使用できる重合停止剤としては、ジアルキルアミン、例えばジ-n-ブチルア

ミンが例示できる。

ポリウレタン樹脂の合成に、鎖伸長剤、重合停止剤または安定剤等としてアミノ基含有化合物を使用した場合には、得られたポリウレタン樹脂のアミン価が0～10 (KOHmg/g) の範囲であることが好ましい。アミン価がこの範囲にあれば、含まれるアミノ基および前記トリメチルー1, 6-ヘキサンジオールソフトセグメントの効果により、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミドフィルムなどのいずれのフィルムにも優れた密着性ラミネート適性を有するからである。

なお、アミン価とは、試料1g中の第一級、第二級および第三級アミンのうち、第一級および第二級アミンを無水酢酸でアセチル化し、残る第三級アミンを中和するに要する塩酸の量を苛性カリ (KOH) のmg数に換算した値で定義される。

ポリウレタン樹脂は、数平均分子量が5,000～100,000の範囲内であることが好ましい。5,000に満たない場合には、これをバインダーとして用いた印刷インキの乾燥性、耐ブロッキング性、皮膜強度、耐油性等が劣り、一方100,000を超える場合にはポリウレタン樹脂溶液の粘度が高くなり、印刷インキの光沢、再溶解性が低下し、あるいは版かぶり現象を生じやすくなるからである。

ポリウレタン樹脂溶液の樹脂固形分濃度は特に制限はされず、印刷時の機械適性等を考慮して適宜決定され、通常は15～30重量%であることが好ましい。粘度は、50～100,000cp/25℃とするのが実用上好適である。

本発明のIで使用する塩素化ポリオレフィン(I-2)は、たとえばプロピレン単独重合体もしくはこれと他のオレフィン系モノマー等との共重合体を塩素化したものであり、塩素含有率は1～60重量%、特に10～40重量%が好ましい。また、該塩素化ポリプロピレンの数平均分子量は5,000～200,000、特に10,000～100,000が適している。立体規則的にはアイソタクチックやアタクチックのいずれでも差支えない。

(バインダー組成物)

本発明のIのバインダー組成物は、ポリウレタン樹脂(I-1)/塩素化ポリ

オレフィン (I-2) = 5 / 95 ~ 95 / 5 (重量%) であることが好ましく、またこの範囲であればポリウレタン樹脂 (I-1) と塩素化ポリオレフィン (I-2) との配合比は任意に設定することができる。ポリウレタン樹脂と塩素化ポリオレフィンとは、本来相溶性が悪いが、本発明のバインダー組成物は、上記特定の高分子ポリエステルポリオールからなるポリウレタン樹脂を使用するため、均一で透明な溶液となる特徴がある。

本発明の I のバインダー組成物は、それ単独でバランスの取れた塗膜物性を示すため、そのままコーティング材として使用することができる。

(塗料、印刷インキまたは接着剤組成物)

本発明のバインダー組成物は、顔料、溶剤、他の樹脂、その他の添加剤を加え混練、分散し塗料や印刷インキまたは接着剤組成物として使用することができる。

配合し得る他の樹脂としては、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリオール、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂等が例示できる。

本発明の塗料等は、バインダー組成物と共に硬化剤としてイソシアネート化合物を配合することにより、耐ガソリン性、耐候性、耐湿性、耐熱水性（ボイル、レトルト性）を向上させることができ、塗料や印刷インキまたは接着剤組成物に必要な塗膜物性を更に向上させることができる。

イソシアネート化合物としては前記したジイソシアネート化合物が例示でき、これらジイソシアネート化合物をビュレット体、イソシアヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト体等のイソシアネート誘導体に変性したものをイソシアネート化合物として使用することができる。

本発明のバインダー組成物並びに塗料、印刷インキ及び接着剤組成物は、各種合成樹脂の表面保護、美粧及び接着等に使用することができる。対象とする合成樹脂としては、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル等の各種の合成樹脂が例示できる。またこれらの形状は、フィルム、シートその他、各種の成形物であってもよい。

以下、実施例により本発明の I を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお「%」は、特に示す場合を除くほか「重量%」を示し、「比率」は「重量比率」を示す。

(合成例 I-1 : ポリエステルグリコールの合成)

コンデンサー、脱水管、攪拌器、温度計および窒素ガス導入管を取り付けた 3 リットルのフラスコに、3, 3, 5-トリメチルヘキサンジオールおよび 2, 2, 4-トリメチルヘキサンジオール（比率 1 : 2.7）を 1, 578.2 g、アジピン酸を 1, 194.9 g 仕込み、加熱して反応させた。内温が 160℃ 付近から水が留出し始め、約 4 時間かけて 180℃ まで反応温度を上昇させた。水の留出が減少した時点で反応温度を 200℃ に上げ、水の留出を続けた。反応液の酸価が 5~10 になったところでテトラブチルチタネートの 10 ppm 相当量を加え、内温を 210℃ にして反応をさらに続けた。6 時間後酸価が 0.5 以下になったところで反応を終了し、ポリエステルグリコール溶液を得た。この溶液は、酸価が 0.2、水酸基価が 56.4、粘度は 11, 900 cP / 25℃ であり、APHA は 10 であった。

(合成例 I-2 : ポリウレタン樹脂 A の合成)

攪拌器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けた 2 リットルのフラスコにイソホロンジイソシアネート 222 g を仕込み、内温を 60℃ にした時点で合成例 I-1 で得られたポリエステルグリコール溶液 1, 000 g を 30 分かけて滴下した。滴下を終え反応温度を 100℃ に保ち、4 時間反応させ、遊離イソシアネート価 3.2% のウレタンプレポリマーが得られた。これにメチルエチルケトン 815 g を加え攪拌し均一溶液（以下「A' 液」と称す。）とした。次いで 5 リットルのフラスコにイソホロンジアミン 78.2 g、ジ-n-ブチルアミン 1.16 g、メチルエチルケトン 1221.5 g、イソプロピルアルコール 1, 024.4 g をとり攪拌して均一にした。反応液の内温を室温~40℃ の範囲にして A' 液の全量を 30 分かけて滴下したのち、内温を 50℃ にして 3 時間反応させた。

得られたポリウレタン樹脂溶液（以下、「A液」と称す）は、樹脂固形分30%、粘度2,440cp/25℃、GPCによるMnは56,880、Mw/Mnは1.98、Mwは112,780であった。

（合成例I-3：ポリウレタン樹脂Bの合成）

攪拌器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けた2リットルのフラスコにイソホロンジイソシアネート222gを仕込み、反応液の内温を60℃にした時点でポリ3-メチルペンタンジオールアジペート（分子量2,000）1000gを30分かけて滴下した。滴下を終え反応温度を100℃に保ち、4時間反応させ、遊離イソシアネート価3.28%のウレタンプレポリマーが得られた。これにメチルエチルケトン815gを加え、攪拌し均一溶液（以下、「B'液」と称す。）とした。次いで5リットルのフラスコに、イソホロンジアミン79.4g、ジ-n-ブチルアミン1.29g、メチルエチルケトン1209.9g、イソプロピルアルコール1014.7gを均一によく攪拌した。反応液の内温を室温～40℃の範囲にしてB'液の全量を30分かけて滴下したのち、内温を50℃で3時間反応させた。

得られたポリウレタン樹脂溶液（以下、「B液」と称す。）は、樹脂固形分30%、粘度7,180cp/25℃、GPCのMnは63,630、Mwは115,720、Mw/Mnは1.82であった。

（合成例I-4：ポリウレタン樹脂Cの合成）

攪拌器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けた2リットルのフラスコにイソホロンジイソシアネート222gを仕込み反応液の内温を60℃にした時点で商品名プラクセルL-220AL（ダイセル化学工業（株）製、カプロラクトン系高分子ジオール、分子量2,000）1000gを30分かけて滴下した。滴下を終え反応温度を100℃に保ち、4時間反応させ、遊離イソシアネート価3.28%のウレタンプレポリマーが得られた。これにメチルエチルケトン815gを加え、攪拌し均一溶液（以下、「C'液」と称す。）とした。次いで5リットルのフラスコに、イソホロンジアミン79.4g、ジ-n-ブチルアミン1.29

g、メチルエチルケトン 1209.9 g、イソプロピルアルコール 1014.7 g を均一によく攪拌した。反応液の内温を室温～40℃の範囲にしてC'液の全量を30分かけて滴下したのち、内温を50℃で3時間反応させた。

得られたポリウレタン樹脂溶液（以下、「C液」と称す。）は、樹脂固形分30%、粘度7,180 cP/25℃、GPCのMnは63,630、Mwは115,720、Mw/Mnは1.82であった。

（実施例 I-1）

塩素化ポリプロピレン（日本製紙（株）製「スーパークロン813A」、塩素含有率30wt%、不揮発分30wt%）100gと、合成例I-2で得たポリウレタン樹脂A200gを混合し、均一で透明なバインダー組成物（不揮発分30wt%）を得た。得られたバインダー組成物（固形分30%）5gをガラス板上に落とし、乾燥後ポリウレタン樹脂と塩素化ポリプロピレンの相溶性を観察したところ樹脂は透明で完全に相溶していた。

（実施例 I-2）

合成例I-2で得たポリウレタン樹脂Aと塩素化ポリオレフィンとを用い、表-2に示す配合割合で、二酸化チタン（石原産業（株）製、ルチル型「R-820」）およびカーミン6BN（東洋インキ製造（株）、アゾ系有機顔料）等を配合しサンドミルで2時間混練し、白色および赤色のインキを調製した。

未処理ポリプロピレンフィルム（以下、「未処理PP」と称す。コーティングロッド#4）、コロナ放電処理ポリプロピレンフィルム（以下、「処理PP」と称す。）、ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、「PET」と称す。）、ナイロンフィルム（以下、「NY」と称す。）にそれぞれ塗工し、24時間室温で乾燥した後、セロファン粘着テープを用いセロテープ剥離試験及びヒートシール強度試験を行った。

セロテープ剥離試験は、インキ塗工面にセロファン粘着テープを貼りつけ、一気に剥した時の剥離状態で判定した。また、ヒートシール強度試験は、インキ塗工面を重ね合わせて、110℃で、1kg/cm²で1秒間の圧着条件でヒートシ

ールを行い、24時間後テンシロンにて180°剥離強度試験を行った。引張り速度は、50mm/minとした。結果を表I-1に示す。

(比較例I-1)

合成例I-2で得たポリウレタン樹脂Aに代えて、合成例I-3で得たポリウレタン樹脂Bを使用した以外は実施例I-2と同じ試験を行った。なお、予め実施例I-1と同様にバインダー組成物としての相溶性を観察したが、乾燥した樹脂片は白濁化し非相溶を示した。

(比較例I-2)

合成例I-2で得たポリウレタン樹脂Aに代えて、合成例I-3で得たポリウレタン樹脂Cを使用した以外は実施例I-2と同じ試験を行った。なお、予め実施例I-1と同様にバインダー組成物としての相溶性を観察したが、乾燥した樹脂片は白濁化し非相溶を示した。

表I-1

| | 実施例I-1 | | 比較例I-1 | | 比較例I-2 | |
|---|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | 白 | 赤 | 白 | 赤 | 白 | 赤 |
| セロテープ剥離試験 未処理PP 処理PP PET NY | 良好 良好 良好 良好 | 良好 良好 良好 良好 | 不良 不良 良好 良好 | 不良 不良 良好 良好 | 不良 不良 良好 良好 | 不良 不良 良好 良好 |
| ヒートシール 未処理PP 処理PP PET NY | 124 212 228 226 | 110 191 193 189 | 35 32 176 179 | 29 30 168 173 | 37 36 182 181 | 31 31 172 180 |

表 I - 2

(重量部)

| | 実施例 I - 1 | | 比較例 I - 1 | | 比較例 I - 2 | |
|-----------------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|
| | 白 | 赤 | 白 | 赤 | 白 | 赤 |
| 合成例 I - 2 の樹脂 A | 66.7 | 66.7 | | | | |
| 合成例 I - 3 の樹脂 B | | | 66.7 | 66.7 | | |
| 合成例 I - 4 の樹脂 C | | | | | 66.7 | 66.7 |
| スーパークロン 813A | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 |
| トルエン | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| メチルエチルケトン | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| イソプロパノール | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| 二酸化チタン | 15 | | 15 | | 15 | |
| カーミン 6 BN | | 7 | | 7 | | 7 |

本発明の II に係るポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料組成物は、高分子ポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタン樹脂 (II - 1) と塩素化ポリオレフィン (II - 2) を主成分とするものである。

しかも、ここにいる高分子ポリエステルポリオールは、少なくとも 3, 3, 5 - トリメチルー 1, 6 - ヘキサンジオール及び／又は 2, 2, 4 - トリメチルー 1, 6 - ヘキサンジオールなる特定のトリメチルー 1, 6 - ヘキサンジオール類 (以下、TMHD と記す。) とジカルボン酸とからなるエステル単位を 50 重量%以上含有し、両末端にアルコール性水酸基を有するポリエステルポリオールであって、その数平均分子量は 500 ~ 5,000 である。

従って、本発明において使用される上記ポリエステルポリオールとしては、(a) TMHD とジカルボン酸から得られ、両末端にアルコール性水酸基を有するポリエステルポリオール、(b) TMHD とその他のポリオールとの混合物とジカルボン酸から得られ、両末端にアルコール性水酸基を有するポリエステルポリオール、(c) 上記その他のポリオールとジカルボン酸とから得られ、両末端にアルコール性水酸基を有するポリエステルポリオールと上記 (a) 又は (b) のポリエステルポリオールとの混合物、(d) 上記ポリエステルポリオール以外の、両末端にアルコール性

水酸基を有するポリエステルポリオールと、上記(a)、(b)又は(c)のポリエステルポリオールとの混合物、が例示できる。

本発明のⅡにおけるポリエステルポリオールの構成成分としてのジカルボン酸としては、鎖式脂肪族ジカルボン酸、環式脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸がそのまま、或いは無水物又はエステル化物として好適に使用され、具体的には、本発明のⅠで記載されたものが挙げられる。

本発明のⅡにおけるポリウレタン樹脂(Ⅱ-1)の製造に必須のポリエステルポリオールは、3,3,5-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール及び/又は2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオールであり、本発明に係るポリエステルポリオールの構成成分として下記に掲げる他のポリオールのみの使用では本発明の所期の目的は達成されない。

本発明のⅡにおいては、上記TMHDをポリエステルポリオールの必須構成成分として使用することにより、所期の塗装特性を有する塗料組成物及び塗料が得られる。TMHDをポリエステルポリオールの必須成分とする理由は、ポリウレタン化した際に、TMHD単位が塩素化ポリオレフィンとの相溶性の発現に大きく寄与するためである。

上記必須のTMHDと共に使用できる前記その他のポリオールとしては、本発明のⅠにおいて例示した高分子ポリエステルポリオール(2)を構成する飽和および不飽和の低分子グリコール類が好適に挙げられる。

本発明のⅡにおいて使用することができる前記以外のポリエステルポリオールとしては、本発明のⅠに記載されたものと同じである。

本発明のⅡにおいて使用されるポリエステルポリオールとしては、少なくともTMHDとジカルボン酸とから得られるエステル単位の含有量が、全エステル単位の50重量%以上である必要がある。この含有量が50重量%未満では、得られるポリウレタン成分と塩素化ポリオレフィンとの相溶性が不十分となり、ポリオレフィン製化粧紙へ塗布した際の塗膜の光沢などの外観が損なわれ、しかも塗膜の密着性も損なわれるので、好ましくない。

更に本発明に係るポリエステルポリオールとしては、エステル単位含有量の要件を満たす限り、前記のいずれの態様のものであってもよいことは上記の通りであるが、更にその数平均分子量が500～5,000の高分子ポリエステルポリオールであることが要求される。数平均分子量が500未満であれば希釈溶剤に対する溶解性が低下するため塗装性に劣り、5,000を超える場合には乾燥性および耐ブロッキング性の点で不十分となり、好ましくない。

本発明のⅡに係るジイソシアネートと反応させる高分子ポリエステルポリオールに要求される特性については上述の通りであるが、該特性を満たす範囲において前記ポリエステルポリオールの他に低分子ポリエステルポリオールが構成成分として含有されていてもよい。

ここで云う低分子ポリエステルポリオールは、本発明のⅠで述べたものと同じであり、その使用量についても、高分子ポリエステルポリオールの10重量%以下であることが好ましいことは、本発明のⅠで述べた。使用割合が10重量%を超えると、得られる塗料組成物を使用した塗料のポリオレフィン系樹脂製化粧紙に対する密着性や希釈溶剤に対する溶解性が低下するからである。

本発明のⅡに係るポリウレタン樹脂（Ⅱ-1）の製造に必要な他の成分ジイソシアネート化合物には、芳香族、脂肪族および脂環族のジイソシアネート類を含み、具体的には、本発明のⅠで述べたジイソシアネート類と同じである。

上述のポリウレタン樹脂（Ⅱ-1）の製造には、必要に応じて鎖伸長剤を使用することもできる。鎖伸長剤の具体的例としては、本発明のⅠで述べた如くである。

前記ポリウレタン樹脂（Ⅱ-1）には、必要に応じて更に重合停止剤としてのジアルキルアミン、例えばジ-n-ブチルアミンを使用することもできる。

本発明に係るポリウレタン樹脂（Ⅱ-1）が、前記の鎖伸長剤、重合停止剤の他安定剤等としてアミノ基含有化合物を使用した場合には、得られたポリウレタン樹脂のアミン価が0～10（KOHmg/g）の範囲であることが好ましい。アミン価が10（KOHmg/g）を超えると、含まれるアミノ基および前記T

MHDのソフトセグメントの効果による、本発明に係る塗料組成物から得られる塗料のポリオレフィン系樹脂製化粧紙に対する優れた密着性、ラミネート適性を損ないやすい。ここに言うアミン価とは、本発明のIで定義されている。

本発明におけるポリウレタン樹脂(II-1)は、数平均分子量(Mn)が5,000~100,000の範囲内であることが好ましい。数平均分子量が5,000未満の場合には、塗料の乾燥性、耐ブロッキング性、皮膜強度、耐油性等に低下傾向が見られ、一方100,000を超える場合にはポリウレタン樹脂の溶液粘度が高くなり易く、塗装性の点で問題が生ずる可能性がある。

本発明のIIにおいては、主成分として、上記ポリウレタン樹脂(II-1)と共に塩素化ポリオレフィン(II-2)が使用されるが、ここに塩素化ポリオレフィン(II-2)とは、本発明のIで定義した通りである。

本発明のIIに係る塗料組成物は、少なくとも上記ポリウレタン樹脂(II-1)と塩素化ポリオレフィン(II-2)を配合してなるものであり、それぞれ単独ではポリオレフィン系樹脂製の化粧紙に塗布しても、光沢、密着性等の付与された所望の塗膜は得られない。これは、被塗装物であるポリオレフィン製素材と塗料組成物とのバインダーとして塩素化ポリオレフィンが作用し、その塩素化ポリオレフィンとの相溶性にポリウレタン中のTMHD単位が大きく寄与するためである。従って、TMHD含有ポリウレタンと塩素化ポリオレフィンを主成分とすることにより、所期の塗装性に優れた塗料組成物を得ることができる。

これら2つの主成分の配合比、即ちポリウレタン樹脂(II-1)/塩素化ポリオレフィン(II-2)は、本発明のIで述べた如く5/95~95/5(重量%)であることが好ましく、この範囲でポリウレタン樹脂(II-1)と塩素化ポリオレフィン(II-2)とは任意に、且つ好ましく設定することができる。

なお、ポリウレタン樹脂と塩素化ポリオレフィンとは、本来相溶性が悪いとされているが、本発明で使用する上記組成物は、特定の高分子ポリエステルポリオールからなるポリウレタン樹脂(II-1)を使用するためか、均一で透明な溶液となる特徴がある。

本発明に係るポリオレフィン系樹脂製化粧紙の塗料としては、上記ポリウレタン樹脂（Ⅱ－１）と塩素化ポリオレフィン（Ⅱ－２）を主成分とする塗料組成物がそのまま、又は更に塗料として必要な各種成分、例えば塗料用溶剤、希釈剤、顔料、粘度調節剤、耐候（光）剤、増量剤等が添加されて使用される。

これらは目的に応じて種類、量が選択されるが、塗料用溶剤について説明すると、通常、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が単独で又は混合して使用できる。

以下、実施例により本発明のⅡを具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（合成例Ⅱ－１：ポリエステルポリオール合成）

コンデンサー、脱水管、攪拌器、温度計および窒素ガス導入管を取り付けた３リットルのフラスコに、３，３，５－トリメチル－１，６－ヘキサンジオールと２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジオールを混合比率１：２．７（重量）で混合したもの１，５７８．２ｇ及びアジピン酸１，１９４．９ｇを仕込み、加熱して反応させた。内温が１６０℃付近から水が留出し始め、約４時間かけて１８０℃まで反応温度を上昇させた。水の留出が減少した時点で反応温度を２００℃に上げ、更に水の留出を続けた。

反応液の酸価が５～１０になったところでテトラブチルチタネートの１０ppm相当量を加え、内温を２１０℃にして反応をさらに続けた。６時間後酸価が０．５以下になったところで反応を終了し、ポリエステルポリオール溶液を得た。

得られた溶液は、酸価が０．２、水酸基価が５６．４、粘度は１１，９００cp／２５℃であり、APHAは１０であった。また、ポリエステルポリオールの数平均分子量は２０００であった。

（合成例Ⅱ－２：ポリウレタン樹脂Ａの合成）

攪拌器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けた2リットルのフラスコにイソホロンジイソシアネート222 gを仕込み、内温を60℃にした時点で合成例Ⅱ-1で得られたポリエステルポリオール溶液1,000 gを30分かけて滴下した。滴下を終え反応温度を100℃に保ち、4時間反応させ、遊離イソシアネート価3.2%のウレタンプレポリマーが得られた。これにメチルエチルケトン815 gを加え、攪拌し、均一溶液（以下「A' 液」と称す。）とした。次いで5リットルのフラスコにイソホロンジアミン78.2 g、ジ-n-ブチルアミン1.16 g、メチルエチルケトン1221.5 g、イソプロピルアルコール1,024.4 gをとり、攪拌して均一にした。反応液の内温を室温～40℃の範囲にしてA' 液の全量を30分かけて滴下したのち、内温を50℃にして3時間反応させた。得られたウレタン樹脂溶液（以下「A液」と称す）は、樹脂固形分30%、粘度2,440 c p / 25℃、GPCによる数平均分子量Mnは56,880、重量平均分子量Mwは112,780、これらの比Mw/Mnは1.98であった。

（合成例Ⅱ-3：ポリウレタン樹脂Bの合成）

攪拌器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けた2リットルのフラスコにイソホロンジイソシアネート222 gを仕込み反応液の内温を60℃にした時点で、分子量2,000のカプロラクトン系高分子ジオール（商品名：プラクセルL-220AL、ダイセル化学工業（株）製）1,000 gを30分かけて滴下した。滴下を終え反応温度を100℃に保ち、4時間反応させ、遊離イソシアネート価3.28%のウレタンプレポリマーが得られた。

これにメチルエチルケトン815 gを加え、攪拌し均一溶液（以下「B' 液」と称す）とした。次いで5リットルのフラスコに、イソホロンジアミン79.4 g、ジ-n-ブチルアミン1.29 g、メチルエチルケトン1209.9 g、イソプロピルアルコール1014.7 gをとり、均一によく攪拌した。反応液の内温を室温～40℃の範囲にしてB' 液の全量を30分かけて滴下したのち、内温を50℃で3時間反応させた。得られたウレタン樹脂溶液（以下「B液」と称す）は、樹脂固形分30%、粘度7,180 c p / 25℃、GPCによるMnは63,630、

Mwは115,720、Mw/Mnは1.82であった。

(実施例Ⅱ-1)

塩素含有率30wt%、不揮発分30wt%の塩素化ポリプロピレン溶液（商品名：スーパークロン813A、日本製紙（株）製）100gと合成例Ⅱ-2で得たウレタン樹脂200gを混合し、均一で透明な塗料組成物（不揮発分30wt%）を調製し、これに第Ⅱ-2表の溶媒および顔料を加えて2時間サンドミルで練肉し塗料とした。バーコーター6番を用いて未処理ポリプロピレン製化粧紙（以下、未処理PPと称す）、コロナ放電処理ポリプロピレン製化粧紙（以下、処理PPと称す）にそれぞれ塗工し、24時間室温で乾燥した後、セロファン粘着テープを用いセロテープ剥離試験及びヒートシール強度試験を行った。

結果を第Ⅱ-1表に示す。なお、塗料の配合処方は第Ⅱ-2表に示す。

(比較例Ⅱ-1)

塩素化ポリプロピレンは使用せず、合成例Ⅱ-2で得られたウレタン樹脂を使用して塗料を調製した他は実施例Ⅱ-1と同様に行った。

結果を第Ⅱ-1表に示し、塗料の配合処方は第Ⅱ-2表に示す。

(比較例Ⅱ-2)

塩素化ポリプロピレンは使用せず、合成例Ⅱ-3で得られたウレタン樹脂を使用して塗料を調製した他は実施例Ⅱ-1と同様に行った。

結果を第Ⅱ-1表に示し、塗料の配合処方は第Ⅱ-2表に示す。

表Ⅱ-1

| | | | 実施例Ⅱ-1 | 比較例Ⅱ-1 | 比較例Ⅱ-1 |
|----|-----------------------|---------|--------|--------|--------|
| | | 対象化粧紙 | | | |
| 試験 | セロテープ 剥離試験 | 未処理 P P | 良好 | 不良 | 不良 |
| | | 処理 P P | 良好 | 不良 | 不良 |
| | ヒートシール 強度試験 (g/cm) | 未処理 P P | 1 1 0 | 2 9 | 3 1 |
| | | 処理 P P | 1 9 1 | 3 0 | 3 1 |
| | | 未処理 P P | 光沢あり | 曇りあり | 曇りあり |
| | | 処理 P P | 光沢あり | 曇りあり | 曇りあり |

なお、第Ⅱ－１表において、

(1)セロテープ剥離試験：塗工面にセロファン粘着テープを貼りつけ、一気に剥した時の剥離状態で判定した。

(2)ヒートシール強度試験：塗工面を重ね合わせて、 $110^{\circ}\text{C}-1\text{kg}/\text{cm}^2$ で１秒間の圧着条件でヒートシールを行い、２４時間後テンシロンにて 180° 剥離強度試験を行った（引張り速度 $50\text{mm}/\text{min}$ ）。

(3)対象化粧紙とは、上記試験を行うために塗工した化粧紙を言う。

(4)セロテープ剥離試験においてテープ残が８０％以上を「良好」、８０％未満を「不良」とした。

(5)ヒートシール強度試験において、測定値が約１００以上の場合は実用性ありと判断され、１００未満の場合は実用上問題があると判断される。

表Ⅱ－２

(単位：重量部)

| | | 実施例Ⅱ－１ | 比較例Ⅱ－１ | 比較例Ⅱ－２ |
|-------|--------------------|--------|--------|--------|
| 塗料組成物 | 実施例Ⅱ－１ 本文記載の組成物 | 66.7 | | |
| | 比較例Ⅱ－１ 本文記載の組成物 | | 66.7 | |
| | 比較例Ⅱ－２ 本文記載の組成物 | | | 66.7 |
| | | | | |
| | トルエン | 9 | 9 | 9 |
| | メチルエチルケトン | 9 | 9 | 9 |
| | イソプロパノール | 16 | 16 | 16 |
| | カーミン６ＢＮ（赤） | 7 | 7 | 7 |

カーミン６ＢＮ：東洋インキ製造（株）製のアゾ系有機顔料

本発明のⅢのラミネート布は、織布と、織布の片面又は両面にコーティングされるポリウレタン樹脂からなる。ポリウレタン樹脂は織布の上に面状に積層されていても、織布のフィラメント糸の間に含浸してコーティングされていてもよい。

初めに、織布について説明する。

織布としては、ポリエチレンテレフタレートなどのホモポリエステル、ポリエステルの繰り返し単位を構成する酸成分にイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを共重合したコポリエステル、6, 6ナイロン、6ナイロン、12ナイロン、4, 6ナイロンおよびそれらのナイロン共重合体、ナイロンにポリアルキレングリコール、ジカルボン酸やアミン類などを共重合したポリアミド、パラフェニレンテレフタルアミドおよび芳香族エーテルとの共重合などに代表されるアラミド、パラフェニレンサルホン、ポリサルホンなどのサルホン系樹脂、ポリエーテルケトン樹脂等の合成繊維、炭素繊維、ガラス繊維等の連続モノフィラメント又はマルチフィラメント糸を使用することができる。

上記フィラメント糸としては、従来使用されている太さが400～1000デニールのものが使用される。フィラメント糸から織布を得るための織り方は平織り、綾織り等である。

織布としては、生地目付が50～250 g/m²、強度150～1000 kg/3 cm幅等のものが好ましい。

上記織布はポリウレタン樹脂によりコーティング（塗工）されるので、フィラメント糸自体には、製造工程や加工工程で各種添加剤を含んでいてもよい。たとえば、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、平滑剤、帯電防止剤、可塑剤、増粘剤、顔料、難燃剤などを含有させることができる。難燃剤等は織布に後から含浸させることもできる。

次に、上記織布にコーティングするポリウレタン樹脂について説明する。

本発明のⅢに使用するポリウレタン樹脂は、高分子ポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物を反応させて得られるポリウレタン樹脂を含有する。

上記高分子ポリエステルポリオールは、少なくとも、3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール及び／又は2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール（以下、これらをトリメチル-1, 6-ヘキサンジオール（TMHD）類という）と脂肪族ジカルボン酸からなり、TMHD類と脂肪族ジカルボン酸とのエステル単位を全体の50重量%以上含有し、末端がアルコール性水酸基のものである。

したがって、本発明で使用される高分子ポリエステルポリオールとしては、

（1）脂肪族ジカルボン酸及びTMHDのポリエステルポリオール、（2）脂肪族ジカルボン酸及びTMHDとその他のポリオールの混合物のポリエステルポリオール、（3）脂肪族ジカルボン酸及びその他のポリオールのポリエステルポリオール、もしくは、他のポリエステルポリオールと、上記（1）又は（2）のポリエステルポリオールの混合物が挙げられる。

上記ポリエステルポリオールとしては、数平均分子量（本発明では特に断らない限り分子量は数平均で示す）が500～5000の高分子ポリエステルポリオールが好ましい。分子量が500未満であれば希釈剤に対する溶解性が低下するため、塗布性が劣り、5000を超える場合には乾燥性及び耐ブロッキング性の点で不十分となる。上記以外の高分子ポリエステルポリオールは、本発明のIに記載した。

本発明のIIIのポリウレタン樹脂は、本発明のIで述べたように高分子ポリエステルポリオールの10重量%以下の低分子ポリオールを構成成分として含有してもよい。低分子ポリオールとしては、ポリトリメチルヘキサンジオールの脂肪族二塩基酸エステル、特にアジペート、又は高分子ポリエステルポリオール製造に用い得る前記各種の低分子ポリエステルポリオールを例示できる。低分子ポリオールの使用割合が10重量%を超えると、得られるコーティング塗料の織布に対する密着性や希釈剤に対する溶解性が低下する。

本発明のIIIにおけるジイソシアネート化合物は、本発明のIに記載のものと同じである。織布の外面をラミネートする本発明のIIIのポリウレタン樹脂には、耐

候性等の見地から脂肪族、脂環族のようなイソシアネート基が脂肪族炭化水素に結合したジイソシアネート類を用いることが好ましい。

本発明のⅢにおいてはポリウレタン樹脂に鎖伸長剤を使用することもできる。鎖伸長剤は、本発明のⅠに記載したものと同一である。

本発明におけるポリウレタン樹脂が、鎖伸長剤、重合停止剤または安定剤等としてアミノ基含有化合物を使用した場合には、得られたポリウレタン樹脂のアミン価が0～10 (KOHmg/g) の範囲であることが好ましい。アミン価がこの範囲にあれば、含まれるアミノ基および前記トリメチルー1, 6-ヘキサンジオールソフトセグメントの効果により、織布に対して優れた接着ラミネート適性を有するからである。

本発明のⅢで使用するポリウレタン樹脂の数平均分子量(Mn)は本発明のⅠに記載したものと同一である。

また、本発明のⅢにおいては、ポリウレタン樹脂に難燃剤を添加することができる。難燃剤としてはチオ尿素系化合物、ハロゲン系有機化合物、特に塩素化ポリオレフィン、燐系有機化合物、無機系難燃剤等を添加することができる。塩素化ポリオレフィンは、本発明のⅠに記載したものと同一である。

ポリウレタン樹脂(Ⅲ-1)と塩素化ポリオレフィンの配合割合は、本発明のⅠで示した配合割合と同じである。ポリウレタン樹脂と塩素化ポリオレフィンとは、本来相溶性が悪いが、本発明で使用する上記組成物は、特定の高分子ポリエステルポリオールからなるポリウレタン樹脂を使用するため、均一で透明な溶液となる特徴がある。

上述のウレタン樹脂を塗布、積層によりラミネートする方法としては、上記ウレタン樹脂(Ⅲ-1)の溶液を塗布し乾燥してコーティングする方法、ウレタン樹脂フィルムの圧着又は加熱によりコーティングする方法、押し出しラミネート法などの通常のコーティング法、さらに必要であれば接着剤、ホットメルト接着剤を用いたドライラミネート法を用いることができる。

ポリウレタン樹脂(Ⅲ-1)を溶液にして塗布する場合、溶解のための溶剤と

しては、通常、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤：メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール等のアルコール系溶剤：アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤を単独または混合して使用できる。

ポリウレタン樹脂のフィルムは、ポリウレタン溶液から得ることもできるが、ポリエステルポリオールとイソシアネートの反応により得られたポリウレタン樹脂自体を加熱溶融して押し出し法によりフィルムにすることができる。

ラミネート層の厚みは、1～100 μm 、好ましくは5～30 μm であり、コーティング量は10～200 g/m^2 、好ましくは20～100 g/m^2 である。

ラミネート層はエアバッグを構成する織布の全面にコーティングされていてもよいし、エアバッグ全面から見た平均的通気度が2 $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{min}$ であれば部分的にコーティングされていてもよい。

ウレタン樹脂(Ⅲ-1)をラミネートすることにより、織布の強度にウレタン樹脂の引張、引裂強度が加わるので、エアバッグの機械的強度が向上する。

以下、実施例により本発明のⅢを具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお「%」は、特に示す場合を除くほか「重量%」を示し、「比率」は「重量比率」を示す。

(合成例Ⅲ-1：ポリエステルポリオールの合成)

コンデンサー、脱水管、攪拌器、温度計および窒素ガス導入管を取り付けた3リットルのフラスコに、3, 3, 5-トリメチルヘキサンジオールおよび2, 2, 4-トリメチルヘキサンジオール(比率1:2.7)を1, 578.2 g、アジピン酸を1, 194.9 g仕込み、加熱して反応させた。内温が160℃付近から水が留出し始め、約4時間かけて180℃まで反応温度を上昇させた。水の留出が減少した時点で反応温度を200℃に上げ、水の留出を続けた。反応液の酸価が5～10になったところでテトラブチルチタネートの10 ppm相当量を加

え、内温を210℃にして反応をさらに続けた。6時間後酸価が0.5以下になったところで反応を終了し、ポリエステルポリオール溶液を得た。この溶液は、酸価が0.2、水酸基価が56.4、粘度は11,900cp/25℃であり、APHAは10であった。また、ポリエステルポリオールの数平均分子量は2000であった。

(合成例Ⅲ-2：ポリウレタン樹脂Aの合成)

攪拌器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けた内容量2リットルのフラスコにイソホロンジイソシアネート222gを仕込み、内温を60℃にした時点で合成例Ⅲ-1で得られたポリエステルポリオール溶液1,000gを30分かけて滴下した。滴下を終え反応温度を100℃に保ち、4時間反応させ、遊離イソシアネート価3.2%のウレタンプレポリマーが得られた。これにメチルエチルケトン815gを加え攪拌し均一溶液（以下「A'液」と称す。）とした。次いで5リットルのフラスコにイソホロンジアミン78.2g、ジ-n-ブチルアミン1.16g、メチルエチルケトン1221.5g、イソプロピルアルコール1,024.4gをとり攪拌して均一にした。反応液の内温を室温～40℃の範囲にしてA'液の全量を30分かけて滴下したのち、内温を50℃にして3時間反応させた。

得られたポリウレタン樹脂溶液（以下、「A液」と称す）は、樹脂固形分30%、粘度2,440cp/25℃、GPCによるMnは56,880、Mw/Mnは1.98、Mwは112,780であった。

(実施例Ⅲ-1)

織布として、トータル織度500デニール、96フィラメント、強度9.0g/デニールのポリエステル繊維を使用し、経糸ならびに緯糸とも39本/inchの平織物を使用した。平織物は常法によりチオ尿素化合物を含浸させて難燃処理した。合成例Ⅲ-2で得たポリウレタン樹脂Aの溶液を、乾燥時の塗膜量が50g/m²になるように織布の片面に塗布した後、加熱、乾燥してラミネート布を得た。ラミネート布を裁断して、ラミネート部が内側になるようにしてエアバッ

グを作成した。

(実施例Ⅲ-2)

実施例Ⅲ-1で、合成例Ⅲ-2で得られたポリウレタン樹脂Aの溶液の代わりに、合成例Ⅲ-2で得たポリウレタン樹脂A 200 gと塩素化ポリプロピレン（日本製紙（株）製「スーパークロン813A」、塩素含有率30wt%、不揮発分30wt%）100 gとを混合して得られた、均一で透明な組成物（不揮発分30wt%）を使用した他は実施例Ⅲ-1と同様に行った。

(実施例Ⅲ-3)

織布として、トータル織度840デニール、162フィラメント、強度9.5 g/デニールの6, 6ナイロン繊維を使用し、経糸ならびに緯糸とも25本/inchの平織物を使用した。

合成例Ⅲ-2で得られたポリウレタン樹脂Aの溶液を、乾燥時の塗膜量が40 g/m²になるように織布に含浸させた後、加熱、乾燥してラミネート布を得た。ラミネート布を裁断してエアバッグを作製した。

(実施例Ⅲ-4)

トータル濃度420デニール、72フィラメント、強度9.1 g/デニールのナイロン6繊維を使用し、経糸ならびに緯糸ともに45本/inchの平織物を使用した。

合成例Ⅲ-2で得られたポリウレタン樹脂Aの溶液100重量部に対してチオ尿素5重量部を混合して、乾燥時の塗膜量が合計で55 g/m²になるように織布の両面に塗布した後、加熱、乾燥してラミネート布を得た。ラミネート布を裁断して、ラミネート部が内側になるようにしてエアバッグを作製した。

上記各実施例で得られたエアバッグは、いずれも織布との接着性がよく、軽量で、強度が優れ、難燃性で、さらにコーティング層に可塑剤を含まないので高温で、長期間収納されていても織布間の付着がなく、インフレーター作動時にもエアバッグの膨張がスムーズに行われ、インフレーターからの微小金属片によってもピンホールがあきにくく、空気遮断性が2 ml/cm²/min以下であった。

産業上の利用可能性

本発明のⅠのバインダー組成物は、透明性に優れる。また、本発明のバインダー組成物を用いた塗料は、ポリオレフィン、ナイロン、ポリエステルなどの各種特性の異なる合成樹脂に対し優れた接着性を示す。

本発明のⅡによれば、ポリオレフィン系樹脂製化粧紙に対して塗膜の光沢低下など外観を損なわずに優れた密着性並びに塗装性を有する塗料及び塗料組成物が容易に得られる。

本発明のⅢによれば、エアバッグの膨張性、織布との接着性、耐候性、耐ピンホール性に優れ、添加剤による浮き出しのない、層厚が薄く、軽量で、高強度のエアバッグが容易に得られる。

請 求 の 範 囲

1. 3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオールまたは2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオールと酸とを反応させて得た分子量500～5, 000のポリエステルグリコールを50重量%以上含有する高分子ポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得たポリウレタン樹脂（I-1）と塩素化ポリオレフィン（II-2）とからなるバインダー組成物。
2. 請求項1記載のバインダー組成物とイソシアネート化合物とからなる塗料、印刷インキまたは接着剤組成物。
3. 3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール及び／又は2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオールとジカルボン酸とからなるエステル単位を50重量%以上含有し、両末端にアルコール性水酸基を有するポリエステルポリオールであって、その数平均分子量が500～5, 000の高分子ポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得られたポリウレタン樹脂（II-1）と塩素化ポリオレフィン（II-2）を主成分とするポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料組成物。
4. ジカルボン酸が脂肪族ジカルボン酸である請求項3記載のポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料組成物。
5. 脂肪族ジカルボン酸がアジピン酸である請求項4記載のポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料組成物。
6. 請求項3ないし5のいずれかに記載の塗料組成物を配合してなるポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料。
7. トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール類と脂肪族ジカルボン酸のエステル単位を50重量%以上含有し、数平均分子量が500～5, 000のポリエステルポリオール及びジイソシアネート化合物からなるポリウレタン樹脂（III-1）を、合成樹脂製フィラメント織物の少なくとも片面にラミネートしてなるラミネート布。
8. 脂肪族ジカルボン酸がアジピン酸である請求項7に記載のラミネート

布。

9. ポリウレタン樹脂が難燃剤を含む請求項 7～8 のいずれかに記載のラミネート布。

10. 難燃剤が塩素化ポリオレフィン又はチオ尿素化合物である請求項 9 に記載のラミネート布。

11. 請求項 7～10 のいずれかに記載のラミネート布からなる車輛用エアバッグ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/01051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L75/06, C09D175/06, C09J175/06, C09D11/02, B32B27/40,
B60R21/16, C08L23/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08L75/00-75/16, C09D175/00-175/16, B32B27/40, B60R21/16,
C09D11/00-11/14, C09J175/00-175/16, C08L23/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X Y | JP, 55-9699, A (Akzo N.V.), January 23, 1980 (23. 01. 80), Claims ; page 5, upper right column ; page 6 upper left column to upper right column & GB, 2024233, A & DE, 2829199, A1 & US, 4256869, A & DE, 2858733, A1 | 7-10 1-6 |
| X Y | JP, 47-5837, A (Veba-Chemie AG.), March 29, 1972 (29. 03. 72), Claims ; page 3, lower right column to page 4, upper left column & DE, 2043493, A1 & US, 3803098, A & FR, 2107130, A1 & GB, 1356327, A | 7-10 1-6 |
| X Y | JP, 50-41993, A (Veba-Chemie AG.), April 16, 1975 (16. 04. 75), Claims ; page 3, upper left column ; page 5, upper right column & DE, 2325825, A1 & FR, 2230690, A1 & US, 3948837, A & GB, 1475697, A | 7-10 1-6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|--|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|---|

Date of the actual completion of the international search
June 11, 1998 (11. 06. 98)

Date of mailing of the international search report
June 23, 1998 (23. 06. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01051

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 6-49411, A (Arakawa Chemical Industries Ltd.), February 22, 1994 (22. 02. 94), Claims (Family: none) | 1-6 |
| Y | JP, 61-255937, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), November 13, 1986 (13. 11. 86), Claims (Family: none) | 1-6 |
| Y | JP, 61-255938, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), November 13, 1986 (13. 11. 86), Claims (Family: none) | 1-6 |
| Y | JP, 63-278963, A (Osaka Soda Co., Ltd.), November 16, 1988 (16. 11. 88), Claims (Family: none) | 1-6 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01051

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matters of claims 1 to 6 relate to a binder composition or a coating composition for decorative polyolefin resin papers which both comprise a specific polyurethane and a chlorinated polyolefin, while the subject matters of claims 7 to 11 relate to a laminated cloth obtained by using a specific polyurethane resin. Therefore, these two groups of inventions differ from each other in constituent components and uses, and are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/01051

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 6 C 08 L 75/06, C 09 D 175/06, C 09 J 175/06, C 09 D 11/02, B 32 B 27/40, B 60 R 21/16, C 08 L 23/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 6 C 08 L 75/00-75/16, C 09 D 175/00-175/16, B 32 B 27/40, B 60 R 21/16, C 09 D 11/00-11/14, C 09 J 175/00-175/16, C 08 L 23/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X Y | J P, 55-9699, A (アクゾ・エヌ・ヴェー) 23. 1月, 1980 (23. 01. 80) 特許請求の範囲, 第5頁右上欄, 第6頁左上欄-右上欄&GB, 2024233, A&DE, 2829199, A1&US, 4256869, A&DE, 2858733, A1 | 7-10 1-6 |
| X Y | J P, 47-5837, A (フエバ、ヘミー、アクチエンゲゼルシャフト) 29. 3月, 1972 (29. 03. 72) 特許請求の範囲, 第3頁右下欄-第4頁左上欄&DE, 2043493, A1&US, 3803098, A&FR, 2107130, A1&GB, 1356327, A | 7-10 1-6 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 06. 98

国際調査報告の発送日

23.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4 J

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X Y | J P, 50-41993, A (フエバ、ヘミー、アクチエンゲゼル シヤフト) 16. 4月. 1975 (16. 04. 75) 特許請求の 範囲, 第3頁左上欄, 第5頁左上欄&DE, 2325825, A1 &FR, 2230690, A1&US, 3948837, A&G B, 1475697, A | 7-10 1-6 |
| Y | J P, 6-49411, A (荒川化学工業株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-6 |
| Y | J P, 61-255937, A (三洋化成工業株式会社) 13. 1 1月. 1986 (13. 11. 86) 特許請求の範囲 (ファミリー なし) | 1-6 |
| Y | J P, 61-255938, A (三洋化成工業株式会社) 13. 1 1月. 1986 (13. 11. 86) 特許請求の範囲 (ファミリー なし) | 1-6 |
| Y | J P, 63-278963, A (大阪曹達株式会社) 16. 11 月. 1988 (16. 11. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーな し) | 1-6 |

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの1の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの2の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-6に記載の発明は、特定のポリウレタンと塩素化ポリオレフィンを含んでなるバインダー組成物ないしはポリオレフィン系樹脂製化粧紙用塗料組成物に係るものであり、請求の範囲7-11に記載の発明は、特定のポリウレタン樹脂を使用してなるラミネート布に係るものである。従って、両者は、その構成成分及び用途をそれぞれ異にしているから、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。